

W1231-01

## RECORDING LIQUID

Patent number: JP9012944  
Publication date: 1997-01-14  
Inventor: TAKIMOTO HIROSHI; NISHIMURA TORU; TOMITA MASAYUKI; NAKATO TAKESHI  
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP  
Classification:  
- international: C09D11/00; C09D11/02; C09D11/16  
- european:  
Application number: JP19950161905 19950628  
Priority number(s):

## Abstract of JP9012944

PURPOSE: To obtain a recording liquid to be used for ink jet recording, writing utensils, etc., excellent in recording and print quality, developing no image deviation even after rubbing the prints recorded on plate and capable of giving blur-free images with sharp contour.

CONSTITUTION: This recording liquid contains a water-soluble dye, aqueous medium and a polyamino acid salt thereof 2000-30000 in weight-average molecular weight. The polyamino acid is preferably a polyacidic amino polyaspartic acid). When this recording liquid is used for ink jet recording, recording characteristics (signal responsiveness, droplet formation stability, delivery stability, and continuous recording ability for a long time preservability, recorded image OD, light resistance, weatherability, water resistance, etc., are all good.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12944

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/02	P T G		11/02	P T G
11/16	P U A		11/16	P U A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-161905

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 滝本 浩

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 西村 透

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 富田 雅之

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 晴司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録液

(57) 【要約】

【構成】 水溶性染料、水性媒体、並びに重量平均分子量が2,000~30,000であるポリアミノ酸及び／又はその塩を含有する記録液。ポリアミノ酸としては、ポリ酸性アミノ酸、中でもポリアスパラギン酸が好ましい。

【効果】 本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用等として用いられ、記録後の速乾性及び印字品位に優れているため、普通紙に記録した場合でも印字部を指でこすっても画像のずれが生じず、そして、にじみがなく輪郭がシャープな画像を得ることができる。また、本発明の記録液をインクジェット記録に用いた場合、上記効果の他に、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性）、保存安定性、記録画像のOD、耐光性、耐候性、耐水性等いずれも良好である。

大成化工株式会社

02年11月28日

蔵書印

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性染料、水性媒体、並びに重量平均分子量が2,000~30,000であるポリアミノ酸及び／又はその塩を含有することを特徴とする記録液。

【請求項2】 ポリアミノ酸がポリアスパラギン酸である請求項1記載の記録液。

【請求項3】 ポリアミノ酸及び／又はその塩の重量平均分子量が3,000~20,000である請求項1記載の記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録用及び筆記用具用の記録液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法においては、記録紙として電子写真用紙、ボンド紙、ストックフォーム紙等の普通紙を用いた場合、印字後の耐水性が劣る、あるいは印字物の濃度（以下、「OD」と略す）が低いという問題がある他、インクの保存安定性についても不安定になり易いという問題があった。そこで、耐水性を向上せしめるために色素の水溶解性を下げたり、色素構造中に水素結合性のアミノ基等を導入したりする事も検討されているが、色素の会合性（凝集性）が高まり、紙上で色素の凝集体が金属片状の光沢をもつ、いわゆる「ブロンズ化」と呼ばれる現象が生じるようになり印字物のODが下ったりあるいはインクの保存中に色素が凝集して、析出したりする問題がある。

【0003】これらの問題を解決するための手段の一つとして記録液中にある種の含窒素化合物を含有せしめる事が提案されている。この例として特開昭54-79728号、特開昭55-120676号、特開平2-41369号、特開昭62-119280号、特開平5-125311号、特開平1-152176号、特開昭64-6072号、特開平6-128515号等に記載された発明が知られているが、これらの記録液は、上記問題点に関し、十分な効果が得られなかったり、あるいは効果が得られなくてもノズル先端において目詰まりし易くなったり、あるいは印字がにじむといった大きな欠陥を併有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、普通紙に記録を行った場合でも印字ODが高く、かつ、耐水性に優れた記録液の提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性染料、水性媒体、並びに重量平均分子量が2,000~30,000であるポリアミノ酸及び／又はその塩を含有する記録液を要旨とするものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用する水溶性染料としては、特に限定されずアゾ系、アントラキノン系、キノフタロン

系、インジゴ系及びフタロシアニン系の直接染料及び酸性染料等や記録液用に開発された色素も勿論使用できる。例えばC. I. Direct Black-17、-19、-22、-32、-51、-80、-91、-151、-154、-168及び-195、C. I. Direct Blue-86及び-199、C. I. Direct Red-80、C. I. Direct Yellow-86及び-142、C. I. Acid Black-2、-24、-26、-48、-52、-63、-172、-194及び-208、C. I. Acid Blue-9、-185及び-254、C. I. Acid Red-8、-35、-37及び-257、C. I. Acid Yellow-23及び-49及びC. I. Food Black-2等が挙げられる。

【0006】上記水溶性染料の含有量としては、通常記録液全重量に対して0.2~12重量%の範囲、好ましくは2~8重量%の範囲が挙げられる。本発明で用いる水性媒体としては、水の他に例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノアシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等のアルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等の水溶性有機溶剤を含有しているのが好ましく、これらの水溶性有機溶剤の含有量としては、記録液全重量に対し、10~50重量%の範囲が挙げられる。一方、水の量は、記録液の全重量に対して45~90重量%の範囲で使用される。

【0007】本発明の記録液では、重量平均分子量が2,000~30,000、好ましくは3,000~20,000の範囲のポリアミノ酸及び／又はその塩を使用することに特徴がある。重量平均分子量が2,000より小さいと耐水性に関する効果が充分でなく、30,000より大きいとインク紙に対する浸透性が大きくなり、にじみが大きくなって印字品位やODが低下する他吐出が不安定になる。

【0008】本発明に用いられるポリアミノ酸及び／又はその塩は、水溶性のものが好ましい。ポリアミノ酸を構成する主成分となるモノマーとしては、酸性アミノ酸（アスパラギン酸、グルタミン酸等）、塩基性アミノ酸（リシン等）等を挙げるができるが、酸性アミノ酸が好ましく、特に、アスパラギン酸が好ましい。ポリアミノ酸は直鎖状に重合したものあるいは分岐鎖状に重合したものが挙げられるが、直鎖状のものが好ましい。以

下、特に好ましく用いられるポリアスパラギン酸及び／又はその塩の場合を例に本発明を詳細に説明する。

【0009】ポリアスパラギン酸及び／又はその塩の含有量は、記録液全重量に対し通常0.2～5重量%の範囲、好ましくは0.5～2重量%の範囲が挙げられる。また、ポリアスパラギン酸の塩としては、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、有機アミン塩が挙げられるが特にアンモニウム塩が好ましい。なお、ポリアスパラギン酸およびその塩はその前駆体であるポリスクシンイミドを加水分解することにより製造することができる。ポリスクシンイミドは、例えば、アスパラギン酸またはマレアミド酸を180℃以上の高温下に固相で反応させる方法（米国特許第5,057,597号明細書、同第5,219,986号明細書、同第5,315,010号明細書または特開平6-206937号公報等参照）、アンモニアと無水マレイン酸を120℃以上の温度下に固相で反応させる方法（米国特許第4,839,461号明細書、および同第5,296,578号明細書等参照）、ならびにアスパラギン酸またはマレアミド酸を、ポリエチレングリコール、N-メチルピロリドンまたはスルホラン等の溶媒の存在下、120℃以上の温度下に反応させる方法（特開平6-145350号公報または特開平6-211982号公報等参照）等の公知の方法あるいは、マレイン酸とアンモニアから得られる反応物、マレアミド酸あるいはアスパラギン酸を芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン性極性溶媒からなる群より選ばれる100℃以上の沸点を有する溶媒中で反応させポリスクシンイミドを製造する方法（特願平6-318638号、特願平7-51558号等参照）あるいは、アスパラギン酸と酸触媒の混合物を反応器中、加熱下に攪拌または混練しながら反応させる方法（特願平7-43116号参照）等が挙げられる。

【0010】また、前記ポリアスパラギン酸は、アスパラギン酸以外に50モル%を超えない範囲で他のモノマーが用いられている共重合体であっても構わない。それら共重合可能なモノマーの例としてはa) グルタミン酸およびその塩、b) アラニン、ロイシン、リシン等のアスパラギン酸、グルタミン酸以外のアミノ酸、c) グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸、d) エチレングリコール、マレイン酸等のアミノ基およびまたはカルボキシル基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

【0011】本発明の記録液のpHは、アルカリ等を用いて通常8～10に調整される。さらに本発明の記録液は記録液全重量に対し0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～0.5重量%の界面活性剤を添加することにより印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することが

できる。

#### 【0012】

【実施例】本発明を以下の実施例で更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

#### ポリアスパラギン酸の製造例

（製造例1）L-アスパラギン酸100gおよび85%リン酸3gをミキサー（オスターブレンダー）中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、冷却器、温度計および攪拌機を備えた四ツ口分解フラスコ内に、上記で得られた混合物を仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合反応を開始した。内温が160℃付近で水が留去し始めたため、この点を反応開始とし、200℃まで30分間で昇温させ、さらに同温度で1時間攪拌を行い、薄黄色のポリスクシンイミドの粉末73.2gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は9900であった。

【0013】なお、重量平均分子量は東ソー（株）社製品、商品名、TSKゲルGMHHR-MカラムとTSKゲルG2000HHRカラムおよび溶離液に10mM LiBrのジメチルホルムアミドを用いたGPCクロマトグラフ（示差屈折計）により得られたポリスチレン換算値である。また、加水分解は、攪拌子を備えた100ccのビーカーに上記で得られたポリスクシンイミド6gおよび水を20g仕込み、氷冷下水酸化ナトリウム2.8gを水20gに溶解した水溶液を加え、その後1時間攪拌することにより行い、その後3N塩酸によりpH2にし、反応液をメタノール300mL中に注ぐことにより晶析し、白色のポリアスパラギン酸6.1gを得た。（化合物No. 1）

【0014】（製造例2）L-アスパラギン酸100gおよび85%リン酸10gをミキサー（オスターブレンダー）中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、冷却器、温度計および攪拌機を備えた四ツ口分解フラスコ内に、上記で得られた混合物を仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合反応を開始した。内温が160℃付近で水が留去し始めたため、この点を反応開始とし、200℃まで30分間で昇温させ、さらに同温度で1時間攪拌を行い、薄黄色のポリスクシンイミドの粉末71.4gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は17,000であった。また、加水分解は、製造例1と同様の操作を行い白色のポリアスパラギン酸6.3gを得た。（化合物No. 2）

【0015】（製造例3）冷却器、温度計、攪拌機および水分離器を備えた500mLの四ツ口フラスコ内に、アスパラギン酸200gを仕込んだ。続いて減圧下（10hP）、内温が200℃になるようにマントルヒーターで6時間加熱し重縮合反応を行い、茶褐色のポリスクシンイミド123.7gを得た。このポリスクシンイミ

ドの重量平均分子量は4,900であった。また、加水分解は、製造例1と同様の操作を行い白色のポリアスパラギン酸4.8gを得た。(化合物No. 3) \*

\*【0016】実施例1  
【表1】

記録液の組成	使用量(重量%)
C. I. Food Black-2	3
ジェチレングリコール	10
前記No. 2の化合物のNa塩	1.5
水	残量
合 計	100

【0017】上記の各成分を容器の中で充分混合溶解し、孔径1 $\mu$ mのテフロンフィルターで加圧濾過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理し記録液を調製した。得られた記録液を用いて、インクジェットプリンター(商品名:HG-3000, エプソン株式会社製品)でインクジェット記録を行い、下記(a)及び(b)の方法に従って、速乾性及び印字品位を評価した。

【0018】(a)速乾性:電子写真用紙(ゼロックス株式会社製品)、ボンド紙及びストックフォーム用紙(ライオン事務器株式会社製品)に印字し、30秒後印字部を指でこすり画像のずれの有無を判定した。いずれもずれがなく優れた定着性を示した。

(b)印字品位:上記の記録紙上において印字された各ドットについて顕微鏡観察し、ドット周辺のフェザリング(ヒゲ状のにじみ)の有無及び輪郭のシャープさを目視により評価した。いずれもフェザリングがなく、輪郭もシャープであった。

【0019】また、下記(c)～(f)の方法に従って、インクジェット記録に関する評価を行った。

(c)記録液の長期保存性:記録液をガラス容器に密閉し、0℃と60℃で6ヶ月間保存したのちでも不溶分の※

※析出は認められず、液の物性や色調にも変化がなかった。

(d)吐出安定性:室温、5℃、40℃の雰囲気中でそれぞれ24時間の連続吐出を行ったが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行えた。

【0020】(e)吐出応答性:2秒毎の間欠吐出と2ヶ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰まりがなく安定で均一に記録された。

(f)記録画像の品質:記録された画像は濃度が高く鮮明であった。室内光に3ヶ月さらしたのちの濃度の低下率は10%以下であり、また、水中に1分間浸した場合、画像のにじみはきわめてわずかであった。

【0021】比較例

実施例1において前記No. 2の化合物を添加しない事以外は、実施例1と同様にして評価を行った結果、形成された画像を1分間水中に浸した場合、記録画像は著しくにじみ、濃度も著しく低いものとなった。

【0022】実施例2

【表2】

記録液の組成	使用量(重量%)
C. I. Direct Blue-86	3
グリセリン	10
エチレングリコール	10
前記No. 1の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	1
水	残量
合 計	100

【0023】実施例1と同様にして上記組成の記録液を調製し、(a)～(f)の検討を行った結果、いずれも良好な結果を得た。

実施例3～14

実施例1の方法に従って、下記第1表に記載の組成から

成る記録液を調製し、実施例1に記載の(a)～(f)の方法に従って、評価を行った結果、いずれも良好であった。

【0024】

【表3】

第1表

実施例 番 号	記 録 液 の 組 成	
	成 分	使用量 (重量%)
3	C. I. Direct Yellow-86	4
	エチレングリコールモノメチルエーテル	10
	エチレングリコール	10
	前記No. 3の化合物のLi塩	0.8
	水	残量
	合 計	100
4	C. I. Direct Blue-199	2
	エチレングリコールモノブチルエーテル	10
	N-メチル-ピロリドン	5
	前記No. 1の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	0.5
	尿 素	1
	水	残量
	合 計	100

【0025】

【表4】

第1表 (つづき)

5	C. I. Direct Red-80 エチレングリコールモノメチルエーテル エチレングリコール 前記No. 3の化合物のNa塩 水	3 10 10 0.7 残量
	合 計	100
6	C. I. Direct Black-17 エチレングリコールモノエチルエーテル 前記No. 1の化合物のEN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> 塩 チオ尿素 水	4 15 1 1.5 残量
	合 計	100
7	C. I. Direct Black-22 エチレングリコールモノアリルエーテル ジエチレングリコール 前記No. 2の化合物のN(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 塩 ビウレット 水	4.5 10 10 1.5 0.7 残量
	合 計	100

【0026】

【表5】

第1表 (つづき)

8	C. I. Acid Black-2	2
	C. I. Acid Black-172	2
	エチレングリコール	10
	グリセリン	10
	前記No. 1の化合物のNH <sub>4</sub> の塩	2
	FC-170C (フッ素系界面活性剤、 住友スリーエム株式会社製品、商品名)	0.008
	尿 素 水	3 残量
合 計		100
9	C. I. Acid Blue-185	3
	プロピレングリコール	12
	N-エチル-ピロリドン	20
	前記No. 3の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	1
	セミカルバジド	1
	水	残量
合 計		100

【0027】

\* \* 【表6】

第1表 (つづき)

10	C. I. Food Black-1	3
	ジエチレングリコール	12
	前記No. 2の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	1
	水	残量
合 計		100
11	C. I. Acid Yellow-23	4
	ポリエチレングリコール #200	10
	グリセリン	5
	前記No. 3の化合物のNa塩	0.8
	水	残量
合 計		100
12	C. I. Acid Red-52	2.5
	トリエチレングリコール	7.5
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1.5
	前記No. 1の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	1
	水	残量
合 計		100

【0028】

50 【表7】



第1表 (つづき)

10	C. I. Direct Yellow-142	4
	グリセリン	7.5
	エチレングリコール	4.5
	2-ピロリドン	3
	前記No. 3の化合物のNH <sub>4</sub> 塩	1.5
	水	残量
合 計		100
11	C. I. Reactive Black-10	3
	N-メチル-ピロリドン	10
	ポリエチレングリコール #300	5
	前記No. 2の化合物のLi塩	1
	水	残量
合 計		100

## 【0029】

【発明の効果】本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用等として用いられ、記録後の速乾性及び印字品位に優れているため、普通紙に記録した場合でも印字部を指でこすっても画像のずれが生じず、そして、にじみがなく輪郭がシャープな画像を得ることができ \*

20\*る。また、本発明の記録液をインクジェット記録に用いた場合、上記効果の他に、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性）、保存安定性、記録画像のOD、耐光性、耐候性、耐水性等いずれも良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 中藤 毅

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内